

NÉHÁNY HAZAI XILITMINTA HUMINSAV RÉSZÉNEK LÚGOS FELTÁRÁS SORÁN BEKÖVETKEZŐ VÁLTOZÁSAIRÓL

Írták: SIPOSNÉ KEDVES ÉVA, SIPOS SÁNDOR és SZÉLL TAMÁS

Előző közleményeinkben [1, 2] hazai xilitekből különböző módszerekkel kinyerhető cellulóznak mennyiségi és minőségi vizsgálataival foglalkoztunk. A cellulóz-kinyerési módszerek közül különösen az alkálikus feltárás körülményeinek a cellulóztartalomra gyakorolt hatását vizsgáltuk részletesen. A feltárás során a főzési körülményektől függően a xilitből nagymennyiségű anyag lúgoldhatónak bizonyult, amely lúgos oldatából sav hozzáadására ismét kiválílik. Ezzel a problémakörrel korábban nem foglalkoztunk, vizsgálatainkat a cellulózra korlátoztuk.

A vegyületeknek az a lúgoldékony, savval kicsapható csoportja, amely nemcsak barnakőszénkből, hanem hasonló módon tőzezből, lápból, a föld humuszából és minden korhadó anyagból izolálható, általában „huminsav” néven ismert a szakirodalomban.

Jelen munkánkban először a huminsavak mennyiségi változását vizsgáltuk meg, különféle hőmérsékleten, változó lúgkoncentráció és feltárási idő függvényében. Ezt követően az így kapott termékek funkciós csoportjainak vizsgálatait végeztük el, meghatároztuk azok metoxi, hidroxil és karboxil-tartalmát.

Az utóbbi évtizedekben a különböző kiindulási anyagokból kivonható cellulóztartalom vizsgálatával foglalkozó közlemények gyakran számoltak be a kiindulási anyagok ligninrészének változásáról is.

G. LANGE [3] a tölgy és bükkfa lúgos feltárása során oldatba ment lignin só-savval történő kicsapása során nyert terméket vizsgálta. Rámutatott arra, hogy ez a termék alkoholban oldható és oldhatatlan részekre választható szét. Később B. HOLMBERG [4], fenyőfa feltárási termékeinek vizsgálata során az alkohol oldható frakcióit α alkáli ligninnek, az alkoholban oldhatatlan részt β alkáli ligninnek nevezte el, és megállapította az anyagok összegképleteit. BECKMANN és munkatársai [5] a kinyerhető lignin mennyiségének a különféle feltárási körülményektől való függését vizsgálta szalma és fafajták esetében. E. PREU [6] X₁-gyel jelölt xilitmintájának részben hasonló jellegű vizsgálatainál különböző szerkezeti átrendeződéseket tételez fel.

Vizsgálatainkat a következő xilitmintákon hajtottuk végre:

1. *Ecsédi minta.* Felsőzini fejtésből származó, szép, fásszerkezetű egyedi darab, a telep pleisztocén képződmény.
2. *Herendi minta.* Mélyművelésű, a telep alsó rétegéből származó átlagos fásszerkezetű miocén minta.
3. *Gyöngyös-Visontai minta.* Jelenleg fejtés alatt levő bányából származó átlagos fásszerkezetű pleisztocén korú minta.

Az említett minták összetételét az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat

Lelőhely	Elemi analízis				Maradék hamu %	O diff. (számított) %	Optimális cellulóz- hozam % (hidrolízis alapján szám.)	OCH ₃ %
	C %	H %	N %	S %				
Ecséd	55,4	6,26	0,10	1,53	0,24	36,47	45,57	7,35
Herend	56,9	6,49	0,14	3,07	0,35	33,08	16,85	10,40
Gyöngyös-Visonta	59,3	6,80	0,22	0,47	0,42	33,53	11,20	8,80

Vizsgálataink során feltételeztük, hogy a szakirodalomból ismert lignin formák olyan stabilisak, hogy az egyes geológiai korokban bekövetkezett kémiai ráhatások alapvető változásokat nem hoztak azokban létre.

A feltárásokat V2A acélból készített autoklávban a korábban közzétett körülmények között [1] 2n NaOH-val 2 órás főzési idővel hajtottuk végre. Mérési eredményeink a 2. táblázatban láthatók:

2. táblázat

Kezelési hőmérséklet C°	Ecséd huminsav %	Herend huminsav %	Gyöngyös- Visonta huminsav %
100	10,3	18,7	15,1
140	23,6	35,4	30,3
160	40,2	65,4	54,7
200	42,7	67,7	55,8
230	32,9	54,1	41,2
260	28,6	51,3	39,7

A táblázatból kitűnik, hogy a xilitből kinyerhető lúgoldható lignin mennyisége adott főzési idő esetén a főzési hőmérséklettel egy darabig növekszik, 200° C-on maximumot ér el, azután ismét csökken. Igen feltűnő, hogy a metoxi tartalom minden huminsavban, amely 200° C alatt keletkezett függetlenül annak mennyiségétől megközelítőleg állandó marad (v. ö. 4. táblázattal). Ez a kísérleti eredmény a huminsav metoxi csoportjainak stabilitására enged következtetni a vizsgált vegyületek esetében. Magasabb hőmérsékleten a metoxi csoport feltehetően hidrolízist szenved.

A kivált huminsav mennyiségének függése a főzési időtől a 3. táblázatban látható. A feltárást 2n NaOH-al két különböző hőmérsékleten 200° C alatt és felett változó főzési idő mellett hajtottuk végre.

Amint a 3. táblázatból látható a főzési időnek a kivált huminsav mennyiségére nincs számottevő egyértelmű hatása.

BUZÁGH és TAR [7] munkája szerint a ligninnek alkáliák hatására történő peptizációja különböző koncentrációkban valószínűsíthető meg. Arra következtetnek, hogy a lig-

3. táblázat

Lelőhely	Ecséd		Herend		Gyöngyös-Visonta	
Hőmérséklet	160° C	260° C	160° C	260° C	160° C	260° C
Főzési idő órában	A kivált huminsav mennyisége %-ban					
2	40,2	28,6	65,4	51,3	54,7	39,7
4	43,1	23,7	68,2	46,8	57,2	34,2
8	42,8	26,1	68,0	49,3	56,7	36,1

nin erősen asszociált állapotban van, az alkálhidroxidban az oldószer koncentrációjának növelésével növekvő deszaggregációhoz, azaz feloldódáshoz juthatunk el. Ezen hatás mellett az általunk alkalmazott erőteljesebb reakciókörülmények között feltételezhetően még más hatások is érvényesülnek.

A körülmények hatására bekövetkező kémiai változások további vizsgálatára a terméken metoxi, karboxil és hidroxil-csoport meghatározásokat végeztünk.

Ennek eredményeit a 4. táblázatban foglaltuk össze:

4. táblázat

Feltárási körülmények 2n. NaOH, 2-órás főzés	Ecséd			Herend			Gyöngyös-Visonta		
	huminsavban meghatározott *								
	OCH ₃ %	COOH %	OH %	OCH ₃ %	COOH %	OH %	OCH ₃ %	COOH %	OH %
100° C	12,60	1,20	3,80	12,31	0,95	2,87	12,25	0,75	3,45
140° C	12,58	0,92	3,90	12,36	1,21	2,95	12,35	0,86	3,46
160° C	12,53	0,94	3,72	12,40	0,98	2,80	12,40	0,92	3,25
200° C	12,69	1,13	3,98	12,45	1,41	3,10	12,40	0,95	3,50
230° C	11,40	1,20	4,15	11,70	1,65	2,97	12,00	1,45	3,60
260° C	2,50	1,54	3,62	2,10	2,13	3,65	3,10	1,46	3,80

Amint a 4. táblázatból látható a metoxi-tartalom összhangban a korábban említett megállapítással 200° C-ig állandó annak ellenére, hogy a leválasztott huminsav mennyisége a megadott körülmények között erősen változott. A metoxi-tartalom jelentős csökkenése 200° C feletti hőmérsékleten következett be. A huminsav karboxil tartalma kicsi, azonban a hőmérséklet növekedésével nő. A hidroxil-csoportok közelítőleg változatlanul maradtak, vagy enyhén növekedtek.

Feltételezhetően 200° C felett a metoxi-csoportok hidroxillá hidrolizálnak. Ez azonban mégsem eredményez jelentős hidroxil növekedést, mivel feltehetően a hidroxilok karbonillá és karboxillá oxidálódhatnak, mely utóbbiak részben dekarboxileződhetnek. E feltételezés a kapott eredményekkel teljes összhangban van, minthogy a karboxil-tartalom csakugyan növekedést mutat, míg a hidroxil-csoportok alig változnak. E feltételezések igazolásához azonban még további vizsgálatokra van szükség.

IRODALOM

- [1] SIPOS, S.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei, 231—237, 1964.
- [2] SIPOS S. és SIPOSNÉ KEDVES É.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei, 239—250, 1964.
- [3] LANGE, G.: Z. physiol. Chem. 14, 15, 217, 1890.
- [4] HOMBERG, B., und WINTZELL, T.: Ber. dtsh. Chem. Ges. 54, 2417, 1921.
- [5] BECKMANN, E.: Angew. Chem. 34, 285, 1921.
- [6] PREU, E., DIETZE, J.: Freiburger Forschungshefte A, 236, 13—36, 1961.
- [7] BUZÁGH, A., TAR, I.: Kolloid—Z. 144, 45, 1955.

ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ НЕКОТОРЫХ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ-КСИЛИТА, ПОСЛЕДОВАЮЩИХ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ВСКРЫТИИ

Шипошне, Е. Кедвеш, Ш. Шипош, Т. Селл

Мы рассматривали количество гуминовой кислоты извлекаемой при различном щелочном вскрытии отечественных ксилитов (в местностях Эчед, Херенд и Дёндёш-Висонта), наблюдали, что вскрытие при 200° С в течении 2—4 часа получается оптимальный выход. Содержание-метокси гуминовой кислоты до 200° С-постоянное, а выше 200° С уменьшается. Содержание — карбоксил с степенью теплота растёт, а содержание — гидроксил практически остаётся постоянным. Предполагаем, что уменьшение содержания-метоксил выше 200° С в следствии гидролиза, а тогда уже гидроксилы окисляются.

ÜBER DIE VERÄNDERUNG DES HUMINSAUREATEILES BEI DEM ALKALISCHEN AUFSCHLUSS EINIGER UNGARISCHEN XILITPROBEN

Von

Frau É. Sipos, S. Sipos und T. Széll

Es wurde die Menge und Zusammensetzung der bei verschiedennnen alkalischen Aufschlussmenthoden aus ungarischen Xiliten (von Ecséd, Herend und Gyöngyös-Visonta) gewinnbaren Huminsäure untersucht, und dabei gefunden, dass bei 2—4 stündiger Behandlung bei 200° C die optimale Huminsäureausbeute zu erhalten ist. Der Methoxygehalt der Huminsäure bleibt bis zu 200° C konstant, bei höheren Temperaturen aber lässt nach. Der Karboxylgehalt steigt mit der Temperatur, während der Hydroxylgehalt praktisch konstant bleibt. Es ist anzunehmen, dass die Verminderung des Methoxygehaltes oberhalb von 200° C infolge Hydrolyse zustandekommt, während die Hydroxylgruppen gleichzeitig oxydiert werden